

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60088002 A**

(43) Date of publication of application: **17.05.85**

(51) Int. Cl **C08C 1/00**

(21) Application number: **58197441**

(71) Applicant: **NOK CORP**

(22) Date of filing: **21.10.83**

(72) Inventor: **GOTO MASAO**

(54) **PRODUCTION OF COPRECIPITATE FROM RUBBER LATEX**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a coprecipitate capable of giving a vulcanized rubber excellent in fuel oil resistance, flex resistance, etc., by premixing a plasticizer and a vulcanization additive with a slurry of a rubber latex and at the same time coprecipitating the components in producing a coprecipitate from the slurry.

CONSTITUTION: A slurry is obtained which contains a rubber latex (e.g., acrylonitrile/butadiene rubber

latex), a nonreinforcing filler (e.g., carbon black), a nonionic surfactant (e.g., polyoxyethylene alkyl ether), a plasticizer component (e.g., dibutyl phthalate), a vulcanization additive component (e.g., sulfur or thiourea). The purpose coprecipitate is obtained by adding to the above slurry a coprecipitant comprising water glass and a silicofluoride and/or titanofluoride, and thereby coprecipitating the rubber, the nonreinforcing filler, the plasticizer component, and the vulcanization additive component.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-88002

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月17日

C 08 C 1/00

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ゴムラテックスからの共沈体の製造法

⑯ 特 願 昭58-197441

⑰ 出 願 昭58(1983)10月21日

⑱ 発 明 者 後 藤 正 男 相模原市上鶴間4の9の1

⑲ 出 願 人 日本オイルシール工業 東京都港区芝大門1丁目12番15号
株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

ゴムラテックスからの共沈体の製造法

2 特許請求の範囲

1. ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガラスとけいフツ化塩および／またはチタンフツ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させるに際し、前記スラリー中に可塑剤成分および加硫配合剤成分を予め混合し、これらの各成分をも同時に共沈させることを特徴とするゴムラテックスからの共沈体の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ゴムラテックスからの共沈体の製造法に関する。更に詳しくは、耐燃料油性、耐屈曲性などの点ですぐれた加硫ゴムを容易に与え得る共沈体をゴムラテックスから製造する方法に関する。

ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガ

ラスとけいフツ化塩および／またはチタンフツ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させることは、先に本発明者らによつて提案されており、その発明の内容は特公開 57-57481 号公報および同 57-20321 号公報に記載されている。この発明によつて、ゴムと非補強性充填剤とを単にロール混合したものと比較して、常態値、特に抗張力、引裂強度および伸びなどの点において顕著な改善がなされた。

しかるに、ゴム成形品用途の拡大に伴ない、例えばガソリン用ダイヤフラムなどの用途に用いられる場合には、耐燃料油性、耐屈曲性などの良好なことが要求される。こうした用途に用いられる加硫ゴムの場合、加硫配合剤成分と共に可塑剤成分が用いられる。従つて、前記提案によつて得られた共沈体に可塑剤成分および加硫配合剤成分を配合し、それをロール上で混練し、加硫したものは、最初からゴム、非補強性充填剤、可塑剤成分および加硫配合剤成分をロール上で混練し、加硫したものよりも良好な耐燃料油性、耐屈曲性など

を示すが(後記比較例1~2参照)、前記用途との関係で、なお一層これらの性質での改善が望まれていた。

本発明者は、かかる課題の解決方法を求めて種々検討の結果、前記共沈体の製造時に可塑剤成分および加硫配合剤成分を同時に共沈せしめることが有効な方法であることを見出した。

従つて、本発明はゴムラテックスからの共沈体の製造法に係り、共沈体の製造は、ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガラスとけいフツ化塩および／またはチタンフツ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させるに際し、前記スラリー中に可塑剤成分および加硫配合剤成分を予め混合し、これらの各成分をも同時に共沈させることにより行われる。

ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに、水ガラスとけいフツ化塩および／またはチタンフツ化塩とを共沈剤として加え、ゴムと非補強性充填剤

とを共沈させることは、前記各特許公報の記載と同様にして行われる。

ラテックスを形成するゴムとしては、特に制限はないが、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴムが物性的にバランスのよい共沈体を与え、この他にアクリル系ゴム、フッ素系ゴムなども好適に用いられる。非補強性充填剤としては、黒色系のPTカーボンブラック、MTカーボンブラックなどが、また白色系のクレ-、タルクなどが、それぞれゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し、一般に約10~100重量部の割合で用いられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエ-テル、ポリオキシエチレンアルキルフェノ-ルエ-テル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体などが、ゴムラテックス100重量部当たり約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~3重量部の割合で用いられる。

共沈剤成分としての水ガラスは、ゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し、約10~50重量部の割合で用いられる。他の共沈剤成分であるけいフツ化塩、チタンフツ化塩としては、けいフツ化ナトリウム、けいフツ化アンモニウム、けいフツ化バリウム、けいフツ化マグネシウム、チタンフツ化ナトリウムなどが、ゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し約1~50重量部の割合で用いられる。

本発明においては、ゴムラテックス、非補強性充填剤およびノニオン系界面活性剤から形成されたスラリーに共沈剤を加え、ゴムと非補強性充填剤とを共沈させるに際し、スラリー中に可塑剤成分および加硫配合剤成分を予め混合しておき、これらの各成分をも同時に共沈させることが行われる。

この可塑剤成分としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジベ-ト、ジオクチルセバケート、ジブチルグリコ-ルアセテ-トなどが、ゴム分換算100重量部のゴムラテ

ックスに対し約10~50重量部の割合で用いられる。

加硫配合剤成分としては、加硫剤および加硫促進剤が用いられ、具体的には例えばイオウ、有機パーオキサイドなどの加硫剤および例えばジ-オ-トリグアニジンなどのグアニジン類、テトラメチルチウラムジサルファイドなどのチウラム類、その他亜鉛華、チアゾ-ル類、チオ尿素類、アルデヒドアミン類、アルデヒドアンモニ-ア類、ジチオカルバミン酸塩類、キサントゲン酸塩類などの加硫促進剤が、それぞれゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し約0.1~2重量部および約0.5~5重量部の割合で、分散し易い粉末状で用いられる。

この他に、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンなどのアルデヒドケトンアミン反応生成物、これ以外にアミン、イミダゾ-ル、フェノ-ルおよびその誘導体などの老化防止剤を、ゴム分換算100重量部のゴムラテックスに対し約0.5~10重量部の割合で粉末状でスラリー-中に加え、

塩析、凝固、乾燥した後、ジブチルグリコールアセテート、イオウ、亜鉛華、テトラメチルチウラムジサルファイト、ジー・オー・トリグアニジン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンおよびステアリン酸のそれぞれの同一量と共にロール上で混練し、その後同様のプレス加硫およびプレスシートの物性値測定が行われた。

比較例1～2での測定結果も、次の表に示される。なお、これらの各比較例で得られた加硫ゴムの比重は、実施例で得られた加硫ゴムの比重とはほぼ同じ値を示し、また熱重量分析機器（島津製作所製DT-30）により求めた熱減量パターンもほぼ同一であることから、実施例と各比較例でそれぞれ得られた加硫ゴムは、組成的にはほぼ同一と考えられる。

表

加 工 性	例		実施例	比較例1	比較例2
	レオメータ(150℃, 8分間) (kg/cm)	A-ニ-粘度 (ML/100℃)			
常 動 値	硬 度 (JIS硬度)	70	70	65	68
	100%モジュラス (%)	12	12	10	14
	引張強さ (%)	126	126	118	122
	伸び (%)	765	765	758	760
	引張強さ (kg/cm)	43	43	39	43
	比 重	1.234	1.234	1.236	1.235
永 久 変 形	反発弾性 (%)	41	41	42	44
	永久伸び (25% (100℃, 24時間) (%)	14.3	14.3	8.0	14.0
	圧縮永久変 (100℃ (70時間) (%)	67.7	64.1	65.2	65.2
	応力緩和 (100% (100% 5分間) (%)	21.5	18.2	20.0	20.0
耐 寒 性	低温衝撃脆化点 (℃)	-45	-45	-45	-42
	低温回復 (10%回復 (℃)	-40	-44	-38	-38
	70%回復 (℃)	-19	-22	-21	-21
	低温ねじり試験 (℃)	-35	-36	-32	-32
耐 熱 性	T ₁₀ (℃)	-44	-42	-46	-46
	硬度変化 (100℃ (70時間) (%)	+15	+16	+17	+17
	引張強さ変化率 (%)	+13	+17	+16	+16
	伸び変化率 (%)	-35	-37	-32	-32
耐 潤 滑 油 性	硬度変化 (100℃ (70時間) (%)	+18	+20	+20	+20
	引張強さ変化率 (%)	+21	+9.3	+5.2	+5.2
	伸び変化率 (%)	-10.5	-33.6	-15.3	-15.3
	膨潤率 (%)	-15.1	-19.3	-20.1	-20.1
耐 熱 潤 滑 油 性	硬度変化 (100℃ (70時間) (%)	+7	+11	+9	+9
	引張強さ変化率 (%)	+4.6	+6.8	+7.2	+7.2
	伸び変化率 (%)	-18.8	-26.9	-23.5	-23.5
	膨潤率 (%)	-10.6	-12.7	-9.1	-9.1
耐 熱 潤 滑 油 性	硬度変化 (100℃ (70時間) (%)	-5	-18	-11	-11
	引張強さ変化率 (%)	-10.9	-47.5	-25.3	-25.3
	伸び変化率 (%)	-10.5	-30.9	-22.6	-22.6
	膨潤率 (%)	+7.8	+25.6	+9.7	+9.7
耐 熱 潤 滑 油 性	溶媒亀裂成長性 (100%伸長, 燃料油D中) (秒)	135	80	90	90
	接着力 (相手材: ナイロン布) (kg/インチ)	5.5	3.0	4.2	4.2
	摩擦係数 (0.18 m/秒 (0.3 m/秒) (%)	0.55	0.70	0.62	0.62
	屈曲性 (300回/分) (%)	500,000	20,000	10,000	10,000
そ の 他	亀裂発生回数	2,000,000	10,000	300,000	300,000
	亀裂発生回数 (2 cm亀裂) (%)	2,000,000	10,000	300,000	300,000

これらの結果から、実施例および比較例2の共沈ゴムは、耐寒性、耐熱性などに関しては、比較例1のロール混練ゴムとほぼ同等の値を示しており、加工性、永久変形、応力緩和などの点で劣っているものの、常態値、耐潤滑油性、耐燃料油性、その他の性質の点ですぐれており、特に耐燃料油性、耐屈曲性の点で著しくすぐれている。そして、このようにすぐれた性質は、比較例2のものよりも実施例のものの方が更に一段と顕著にあらわれている。

これらの組成的にほぼ同一である加硫ゴム三者間にみられる物性上の顕著な差異は、結局のところ構造的なものに起因しているものと考えられる。即ち、共沈ゴムにあつては、共沈剤である水ガラスとけいフツ化ナトリウムとが水中で反応し、これによつてシロキサン結合 (—O—Si—O—) を有するポリマーが生成し、これがゴムポリマーおよび各種配合剤間に適当に分散する結果として、このような効果が得られるものと考えられる。これに対して、比較例1のように、共沈剤成分を唯

単にロールで混入するだけではこのような反応が起らず、かかる効果が発現しないものと考えられる。更に、同じ共沈ゴムである実施例と比較例2とでは、後者では非補強性充填剤とゴムとが共沈しているだけであるが、前者ではこれ以外に可塑剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤などを同時に共沈させているため、シロキサンポリマーが配合剤間により好適に分散し、その結果このようなすぐれた物性値を示すものと考えられる。

代理人

弁理士 吉 田 俊 夫